

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-298867

(43)Date of publication of application : 11.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
C08G 61/00  
C08J 5/22  
H01M 4/86  
H01M 8/10  
// C08L 65:00

(21)Application number : 2001-097800

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.2001

(72)Inventor : ASANO YOICHI  
KANEOKA NOBUYUKI  
SAITO NOBUHIRO  
SOMA HIROSHI  
NANAUMI MASAOKI

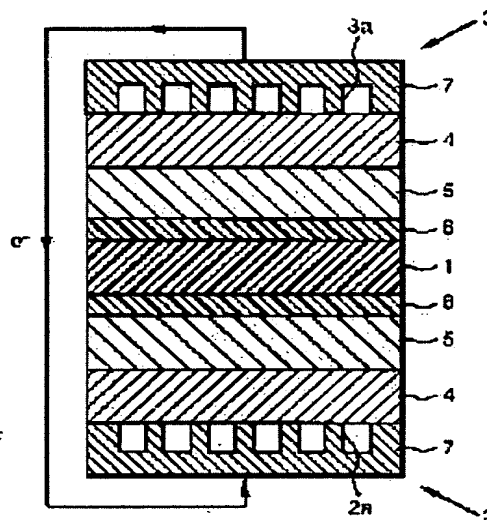
## (54) SOLID POLYMER FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inexpensive solid polymer fuel cell, capable of providing satisfactory adhesion between a polymer electrolytic film and an electrode and suppressing the increase in resistant overvoltage.

**SOLUTION:** This fuel cell comprises the polymer electrolytic film 1 nipped by a pair of electrodes 2 and 3, and each electrode 2, 3 comprises a catalyst layer 5, having a catalyst integrated to a catalyst carrier through an ion conductive polymer binder on the surface opposed to the electrolytic film 1. This fuel cell comprises a polymer electrolytic film 1, having a kinetic viscoelasticity coefficient at 110° C of  $1 \times 10^9 - 1 \times 10^{10}$  Pa and a catalyst layer 5 formed by use of an ion conductive polymer binder, having a kinetic viscoelasticity coefficient at 110° C smaller than that of the electrolytic film 1. This fuel cell further comprises a buffer layer 6, formed of an ion conductive material having a kinetic viscoelasticity coefficient at 110° C smaller than that of the electrolytic film 1 and larger than that of the ion conductive polymer binder of the catalyst layer 5.

FIG. 1



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-298867

(P2002-298867A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 4 F 0 7 1
			P 4 J 0 3 2
C 0 8 G 61/00		C 0 8 G 61/00	5 H 0 1 8
C 0 8 J 5/22	1 0 1	C 0 8 J 5/22	5 H 0 2 6
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	B
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-97800(P2001-97800)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 浅野 洋一

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社  
本田技術研究所内

(72) 発明者 金岡 長之

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社  
本田技術研究所内

(74) 代理人 100077805

弁理士 佐藤 辰彦 (外1名)

最終頁に続く

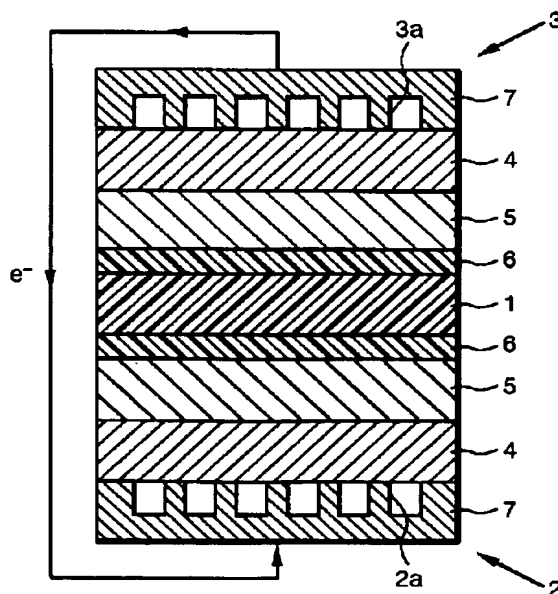
(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 廉価で、高分子電解質膜と電極との間で良好な密着性が得られ、抵抗化過電圧の増大を抑制できる固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 一对の電極2、3に挟持された高分子電解質膜1を備え、各電極2、3は高分子電解質膜1に対向する面に触媒と触媒担体とがイオン導伝性高分子バインダーにより一体化された触媒層5を備える。110℃における動的粘弾性係数が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10}$  Paの範囲にある高分子電解質膜1と、110℃における動的粘弾性係数が高分子電解質膜1より小さいイオン導伝性高分子バインダーを用いて形成された触媒層5とを備える。高分子電解質膜1と、電極2、3の触媒層5との間に、110℃における動的粘弾性係数が高分子電解質膜1より小さく触媒層5の該イオン導伝性高分子バインダーより大きいイオン導伝性材料からなる緩衝層6を備える。

FIG. 1



## 【特許請求の範囲】

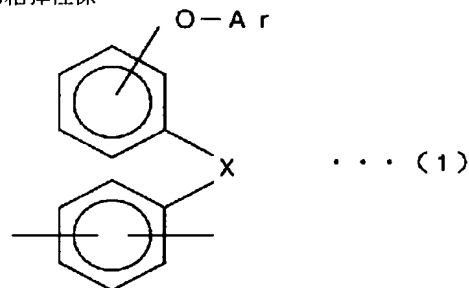
【請求項 1】 一対の電極と、両電極に挟持された高分子電解質膜とを備え、各電極は該高分子電解質膜に対向する面に触媒が触媒担体に担持されている触媒粒子がイオン導伝性高分子バインダーにより一体化された触媒層を備える固体高分子型燃料電池において、

110℃における動的粘弾性係数が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11}$  Pa の範囲にある高分子電解質膜と、110℃における動的粘弾性係数が該高分子電解質膜より小さいイオン導伝性高分子バインダーを用いて形成された触媒層とを備えると共に、該高分子電解質膜と少なくとも一方の電極の触媒層との間に、110℃における動的粘弾性係

数が該高分子電解質膜より小さく該触媒層の該イオン導伝性高分子バインダーより大きいイオン導伝性材料からなる緩衝層を備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 2】 前記高分子電解質膜は、式(1)で示される芳香族化合物単位 30～95 モル%と、式(2)で示される芳香族化合物単位 70～5 モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池。

## 【化 1】



(式中、Ar はアリーール基を示し、X は  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$  (p は 1～10 の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$  からなる群から選択される 1 種の 2 価の電子吸引性基である)

## 【化 2】

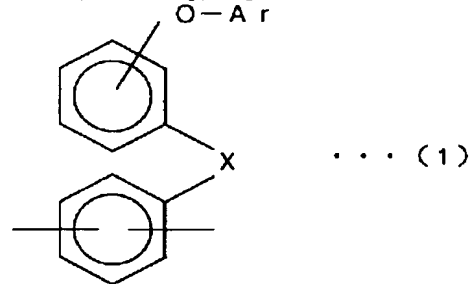


(式中、X は式(1)と同義であり、各 X は互いに同一であっても異なってもよく、a は 0～3 の整数である)

【請求項 3】 前記緩衝層を構成するイオン導伝性材料は、式(1)で示される芳香族化合物単位 50～70 モル%と、式(2)で示される芳香族化合物単位 50～30 モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有

するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の固体高分子型燃料電池。

## 【化 3】



(式中、Ar はアリーール基を示し、X は  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$  (p は 1～10 の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$  からなる群から選択される 1 種の 2 価の電子吸引性基である)

## 【化 4】



(式中、Xは式(1)と同義であり、各Xは互いに同一であっても異なってもよく、aは0～3の整数である)

【請求項4】前記緩衝層を構成するイオン導伝性材料は、110℃における動的粘弾性係数が前記高分子電解質膜の1/2～1/1000の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質膜を備える固体高分子型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化しており、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目され、広範に開発されていると共に、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

【0003】前記固体高分子型燃料電池は、燃料極と酸素極との一対の電極の間にイオン導伝可能な高分子電解質膜を挟持させた構成となっており、燃料極と酸素極とはそれぞれ拡散層と触媒層を備え、前記触媒層で前記高分子電解質膜に接している。また、前記触媒層は、Pt等の触媒が触媒担体に担持されている触媒粒子を備え、該触媒粒子がイオン導伝性高分子バインダーにより一体化されることにより形成されている。

【0004】前記固体高分子型燃料電池では、前記燃料極に水素、メタノール等の還元性ガスを導入すると、前記還元性ガスが前記拡散層を介して前記触媒層に達し、前記触媒の作用によりプロトン生成する。前記プロトンは、前記触媒層から前記高分子電解質膜を介して、前記酸素極側の触媒層に移動する。

【0005】一方、前記燃料極に前記還元性ガスを導入すると共に、前記酸素極に空気、酸素等の酸化性ガスを導入すると、前記プロトンが前記酸素極側の触媒層で、前記触媒の作用により前記酸化性ガスと反応して水を生成する。そこで、前記燃料極と酸素極とを導線により接続することにより電流を取り出すことができる。

【0006】従来、前記固体高分子型燃料電池では、前記高分子電解質膜、前記触媒層のイオン導伝性高分子バインダーとしてパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュボン社製ナフィオン（商品名））が広く利用されている。前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、スルホン化されている

ことにより優れたプロトン導伝性を備えると共に、フッ素樹脂としての耐薬品性とを併せ備えているが、非常に高価であるとの問題がある。

【0007】そこで、廉価な高分子電解質膜として、近年、分子構造にフッ素を含まないか、あるいはフッ素含有量を低減したものが提案されている。例えば、米国特許第5403675号明細書には、スルホン化された剛直ポリフェニレンからなる高分子電解質膜が提案されている。前記明細書記載のスルホン化された剛直ポリフェニレンは、フェニレン連鎖を備える芳香族化合物を重合して得られるポリマーをスルホン化剤と反応させることにより、該ポリマーにスルホン酸基を導入したものである。

【0008】しかしながら、前記スルホン化された剛直ポリフェニレンは、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物に比較して、硬さの指標となる動的粘弾性係数が大きく硬いために、前記スルホン化された剛直ポリフェニレンからなる高分子電解質膜を、前記イオン導伝性高分子バインダーとして前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物を用いた触媒層と積層しようとする、該高分子電解質膜と、前記燃料極、酸素極との間で十分な密着性が得られにくく、該高分子電解質膜と触媒層との界面でプロトンの授受が阻害されるために、抵抗化過電圧が大きくなるとの不都合がある。

【0009】

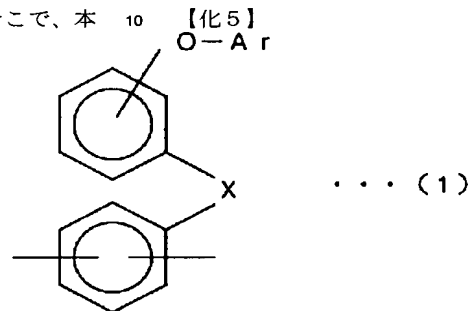
【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる不都合を解消して、動的粘弾性係数が大きな高分子電解質膜と、動的粘弾性係数が小さなイオン導伝性高分子バインダーを用いて形成された触媒層を備える電極との間で良好な密着性を得ることができ、抵抗化過電圧の増大を抑制することができる廉価な固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するために、本発明の固体高分子型燃料電池は、一対の電極と、両電極に挟持された高分子電解質膜とを備え、各電極は該高分子電解質膜に対向する面に触媒が触媒担体に担持されている触媒粒子がイオン導伝性高分子バインダーにより一体化された触媒層を備える固体高分子型燃料電池において、110℃における動的粘弾性係数が1×10<sup>9</sup>～1×10<sup>11</sup>Paの範囲にある高分子電解質膜と、110℃における動的粘弾性係数が該高分子電解質膜より小さいイオン導伝性高分子バインダーを用いて形成された触媒層とを備えると共に、該高分子電解質膜と

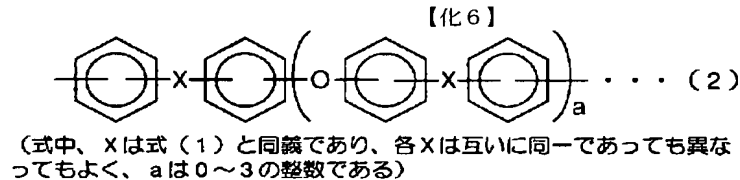
少なくとも一方の電極の触媒層との間に、110℃における動的粘弾性係数が該高分子電解質膜より小さく該触媒層の該イオン導伝性高分子バインダーより大きいイオン導伝性材料からなる緩衝層を備えることを特徴とする。

【0011】本発明は、前記高分子電解質膜として用いられるイオン導伝性材料が、前記触媒層を形成するイオン導伝性高分子バインダーを膜状としたときの110℃における動的粘弾性係数よりも2桁程度大きい前記動的粘弾性係数を備えているときに有用である。そこで、本



(式中、Arはアリール基を示し、Xは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$  (pは1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選択される1種の2価の電子吸引性基である)

【0013】



【0014】ここで、前記スルホン酸基は、電子吸引性基に隣接する芳香環には導入されず、電子吸引性基に隣接していない芳香環にのみ導入される。従って、前記スルホン化ポリアリーレン重合体では、式(1)で示される芳香族化合物単位のArで示される芳香環にのみ、前記スルホン酸基が導入されることとなり、式(1)で示される芳香族化合物単位と式(2)で示される芳香族化合物単位とのモル比を変えることにより、導入されるスルホン酸基の量、換言すればイオン交換容量を変えることができる。

【0015】尚、式(1)で示される芳香族化合物単位の芳香環の全てにスルホン酸基が導入されている必要はなく、スルホン化の条件により、式(1)で示される芳香環の一部にはスルホン酸基を導入せずに用いてもよい。

【0016】そこで、前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、式(1)で示される芳香族化合物単位が30モル%未満で、式(2)で示される芳香族化合物単位が70モル%を超えると、前記高分子電解質膜として必要とされるイオン交換容量が得られない。また、式(1)で示される芳香族化合物単位が95モル%を超え、式

発明の前記高分子電解質膜には、110℃における動的粘弾性係数が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11}$  Paの範囲にあるイオン導伝性材料が用いられる。前記高分子電解質膜に用いるイオン導伝性材料として、例えば、式(1)で示される芳香族化合物単位30~95モル%と、式(2)で示される芳香族化合物単位70~5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体を挙げることができる。

【0012】

【化5】

(2)で示される芳香族化合物単位が5モル%未満になると、導入されるスルホン酸基の量が増加して分子構造が弱くなる。

【0017】また、前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、分子構造にフッ素を全く含まないか、あるいは前記電子吸引性基としてフッ素を含むだけであるので安価であり、固体高分子型燃料電池のコストを低減することができる。

【0018】尚、前記スルホン化ポリアリーレン重合体に代えて、ポリエーテルエーテルケトン重合体を用いてもよい。

【0019】そして、本発明の固体高分子型燃料電池では、前記高分子電解質膜と、少なくとも一方の電極の触媒層との間に、110℃における動的粘弾性係数が、該高分子電解質膜と、該触媒層を形成するイオン導伝性高分子バインダーとの中間にあるイオン導伝性材料を緩衝層として介在させる。このようにすると、前記緩衝層が、一方の面では前記高分子電解質膜と密着すると共に、他方の面では前記イオン導伝性高分子バインダーを用いて形成された前記触媒層と密着する。従って、前記高分子電解質膜と、前記電極とを前記緩衝層を介して密

着させることができる。

【0020】前記緩衝層を構成するイオン導伝性材料としては、例えば、前記式(1)で示される芳香族化合物単位50～70モル%と、前記式(2)で示される芳香族化合物単位50～30モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体を挙げることができる。

【0021】前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、式(1)で示される芳香族化合物単位が30モル%未満で、式(2)で示される芳香族化合物単位が70モル%を超えると、前記イオン導伝性材料として必要とされるイオン交換容量が得られない。また、式(1)で示される芳香族化合物単位が95モル%を超え、式(2)で示される芳香族化合物単位が5モル%未満になると、前述のように導入されるスルホン酸基の量が増加して分子構造が弱くなる。

【0022】また、前記緩衝層を構成するイオン導伝性材料は、前記触媒層に対して良好な密着性を得るために、110℃における動的粘弾性係数が前記高分子電解質膜の1/2～1/1000の範囲にあることが好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本実施形態の固体高分子型燃料電池の構成を示す説明断面図、図2は図1示の固体高分子型燃料電池のQ値を測定する装置の説明図、図3は図2の装置によるQ

値の測定例を示すグラフ、図4は高分子電解質膜の110℃における動的粘弾性係数に対する緩衝層の110℃における動的粘弾性係数の比とQ値との関係を示すグラフである。

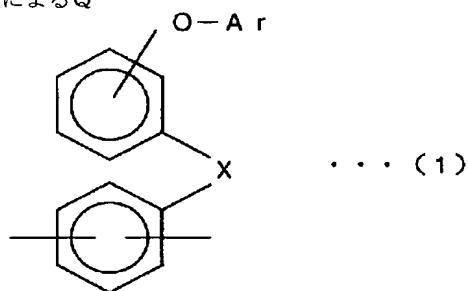
【0024】本実施形態の固体高分子型燃料電池は、図1示のように、高分子電解質膜1が酸素極2と燃料極3との間に挟持されており、酸素極2と燃料極3とは、いずれも拡散層4と、拡散層4上に形成された触媒層5とを備え、触媒層5と高分子電解質膜3との間に緩衝層6を備えている。

【0025】各拡散層4は外面側に密着するセパレータ7を備えている。また、セパレータ7は、酸素極2では空気等の酸素含有気体が流通される酸素通路2aを、燃料極3では水素等の燃料ガスが流通される燃料通路3aを、拡散層4側に備えている。

【0026】前記固体高分子型燃料電池において、高分子電解質膜1としては、例えば、式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなるポリアリーレン重合体を濃硫酸と反応させることによりスルホン化し、側鎖にスルホン酸基を導入したスルホン化ポリアリーレン重合体を用いる。前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、110℃における動的粘弾性係数が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11}$  Paの範囲にある。

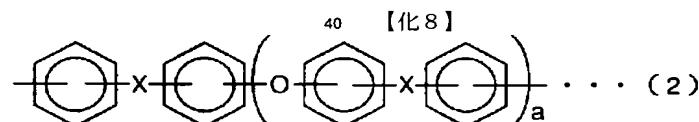
【0027】

【化7】



(式中、Arはアリール基を示し、Xは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$  (pは1～10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選択される1種の2価の電子吸引性基である)

【0028】



(式中、Xは式(1)と同義であり、各Xは互いに同一であっても異なってもよく、aは0～3の整数である)

【0029】前記式(1)に対応するモノマーとして、例えば、2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン等を挙げることができる。また、前記式(2)に対応するモノマーとして、例えば、4,4'-ジクロロ

ベンゾフェノン、4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル等を挙げることができる。

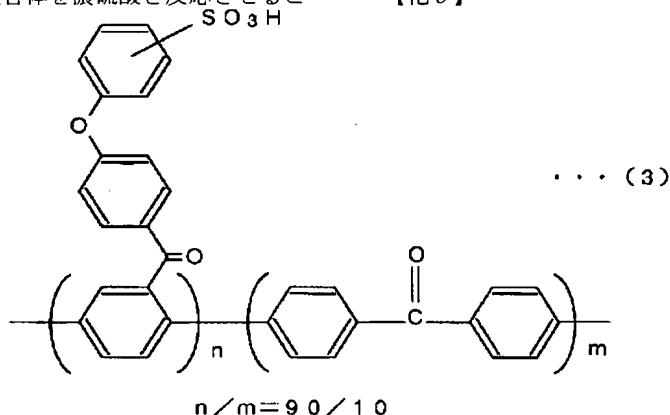
【0030】前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、N-メチルピロリドン等の溶媒に溶解し、キャスト法に

より所望の乾燥膜厚に製膜することにより、高分子電解質膜 1 とされる。

【0031】前記固体高分子型燃料電池において、酸素極 2、燃料極 3 の拡散層 4 はカーボンペーパーと下地層とからなり、例えばカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とを所定の重量比で混合し、エチレングリコール等の有機溶媒に均一に分散したスラリーを、該カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて該下地層とすることにより形成される。

【0032】また、触媒層 5 は、例えばカーボンブラック (ファーネスブラック) に白金を所定の重量比で担持させた触媒粒子を、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物等をイソプロパノール、*n*-プロパノール等の溶媒に溶解してなるイオン導伝性高分子バインダーと所定の重量比で均一に混合した触媒ペーストを、所定の白金量となるように下地層 8 上にスクリーン印刷し、乾燥することにより形成される。前記乾燥は、例えば、60℃で10分間行ったのち、120℃で減圧乾燥することにより行う。前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、110℃における動的粘弾性係数が  $6.5 \times 10^7$  Pa 程度である。

【0033】また、緩衝層 6 は、例えば、前記式 (1) で示される芳香族化合物単位 50~70 モル%と、式 (2) で示される芳香族化合物単位 50~30 モル%とからなるポリアリーレン重合体を濃硫酸と反応させるこ



【0039】次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とをカーボンブラック : PTFE = 4 : 6 の重量比で混合し、エチレングリコールに均一に分散したスラリーを調製し、該スラリーをカーボンペーパーの片面に塗布、乾燥することにより下地層とし、カーボンペーパーと下地層とからなる拡散層 4 を形成した。

【0040】次に、ファーネスブラックに白金をファーネスブラック : 白金 = 1 : 1 の重量比で担持させた触媒粒子を、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物 (デュボン社製ナフィオン (商品名)) をイソプロパノール・*n*-プロパノールに溶解してなるイオン導伝性

とによりスルホン化し、側鎖にスルホン酸基を導入したスルホン化ポリアリーレン重合体を用いて形成される。前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、110℃における動的粘弾性係数が前記高分子電解質膜 1 と触媒層 5 のイオン導伝性高分子バインダーとの中間である、 $1.6 \times 10^{10} \sim 1.5 \times 10^{10}$  Pa の範囲にある。

【0034】前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、*N*-メチルピロリドン等の溶媒に溶解し、酸素極 2、燃料極 3 の触媒層 5 上にキャストすることにより所望の乾燥膜厚の緩衝層 6 とする。

【0035】そして、高分子電解質膜 1 を、酸素極 2、燃料極 3 の緩衝層 6 に挟持された状態でホットプレスすることにより、前記固体高分子型燃料電池が形成される。前記ホットプレスは、例えば、80℃、5MPa で 2 分間の 1 次プレスの後、160℃、4MPa で 1 分間の 2 次プレスを施すことにより行うことができる。

【0036】次に、実施例及び比較例を示す。

【0037】

【実施例 1】本実施例では、まず、式 (3) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体を *N*-メチルピロリドンに溶解し、キャスト法により乾燥膜厚 50 μm、イオン交換容量 2.3 meq/g の高分子電解質膜 1 を調製した。

【0038】

【化 9】

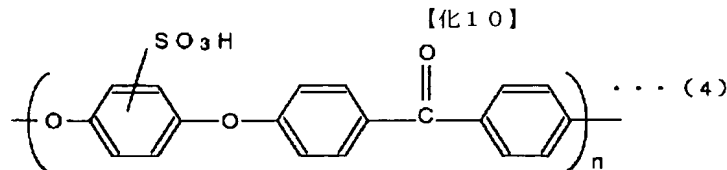
高分子バインダーと触媒粒子 : バインダー = 8 : 5 の重量比で均一に混合して触媒ペーストを調製した。次に、前記触媒ペーストを 0.5 mg/cm<sup>2</sup> の白金量となるように下地層 8 上にスクリーン印刷し、乾燥することにより触媒層 5 を形成した。前記乾燥は、60℃で10分間行ったのち、120℃で減圧乾燥することにより行った。

【0041】次に、式 (4) で示されるポリエーテルエーテルケトン重合体を *N*-メチルピロリドンに溶解し、酸素極 2、燃料極 3 の触媒層 5 上にキャストすることにより乾燥膜厚 5 μm、イオン交換容量 1.5 meq/g の緩衝層 6 を形成した。

11

12

【0042】



【0043】次に、高分子電解質膜1を、酸素極2、燃料極3の緩衝層6に挟持された状態でホットプレスすることにより、図1示の固体高分子型燃料電池を形成した。前記ホットプレスは、80℃、5MPaで2分間の1次プレスの後、160℃、4MPaで1分間の2次プレスを実施することにより行った。

【0044】高分子電解質膜1と緩衝層6との動的粘弾性係数は、レオメトリック・サイエンス社製の粘弾性アナライザーRSAII（商品名）を用い、引張モードで測定した。測定条件は、周波数10Hz（62.8rad/sec）、歪み0.05%とし、窒素気流中、室温～350℃の温度範囲とし、110℃のときの測定値を動的粘弾性係数とした。この結果、本実施例の高分子電解質膜1の110℃における動的粘弾性係数は $4 \times 10^{10}$  Pa、緩衝層6の110℃における動的粘弾性係数は $1.5 \times 10^9$  Paであった。

【0045】尚、触媒層5のイオン導伝性高分子バインダーに用いたパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物の110℃における動的粘弾性係数は前述のように、 $6.5 \times 10^7$  Pa程度である。

【0046】次に、本実施例の固体高分子型燃料電池の発電電位と、高分子電解質膜1と酸素極2、燃料極3との密着性の指標としてのQ値とを測定した。

【0047】前記発電電位は、酸素極2、燃料極3とも圧力100kPa、利用率50%、相対湿度50%、温度85℃の発電条件で、電流密度 $0.2 \text{ A/cm}^2$ のときのセル電位を測定した。本実施例の固体高分子型燃料電池では、前記発電電位は、0.70Vであった。結果を表1に示す。

【0048】また、前記Q値は、図2示の装置を用いて測定する。図2示の装置は、高分子電解質膜1の片面のみに図1示の酸素極2及び燃料極3と同一の構成の電極11を設けたものを、水槽12の底部に配設し、水槽12に収容されたpH1の硫酸水溶液13に、電極11の高分子電解質膜1を接触させるようにしたものである。図2の装置は、硫酸水溶液13中に浸漬された参照極14と対照極15とを備え、参照極14、対照極15、電

極11の拡散層4はそれぞれポテンシオスタッド16に接続されている。また、電極11は、図1示の酸素極2の酸素通路2aまたは燃料極3の燃料通路3aに対応してガス通路11aを備えており、ガス通路11aに流通される窒素ガスと接触自在に構成されている。

【0049】図2の装置では、ポテンシオスタッド16により拡散層4と硫酸水溶液13間に電圧をかけると、硫酸水溶液13中のプロトンが高分子電解質膜1を透過して電極11に達し、電子の授受を行う。すなわち、プロトンが触媒層5中の白金表面に接触することにより白金からプロトンに電子が渡される。尚、図2の装置では、電極11中の触媒層5における白金量を $0.5 \text{ g/cm}^2$ としている。

【0050】また、逆電圧をかけた場合は、吸着した水素原子から電子が白金に渡されプロトンとして硫酸水溶液中に拡散する。

【0051】そこで、電圧を-0.5Vから1Vまでスキャンすると、図3示のように、プロトンの吸着側のピーク面積からQ値を求めることができる。ここで、Q値は電極11の面積当たりの電荷量（C/cm<sup>2</sup>）を示し、この値が大きいくほど、電極と高分子電解質膜との密着性が高いことを示す指標となる。

【0052】本実施例の固体高分子型燃料電池では、前記Q値は0.091であった。次に、高分子電解質膜1の110℃における動的粘弾性係数に対する緩衝層6の110℃における動的粘弾性係数の比（緩衝層6／高分子電解質膜1；以下、動的粘弾性係数比と略記する）とQ値との関係を図4に示す。

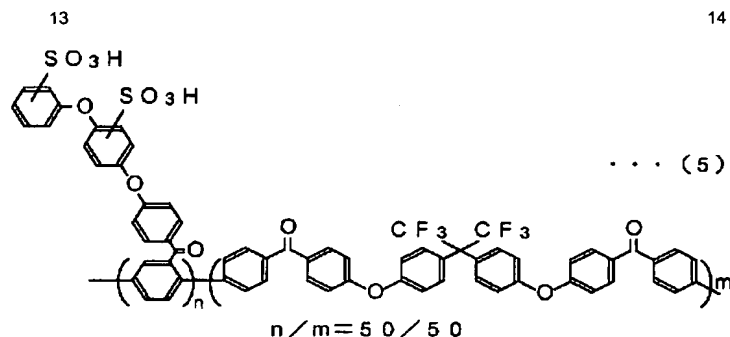
【0053】

【実施例2】本実施例では、式（5）で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体を用いてイオン交換容量1.9meq/gの緩衝層6を構成した以外は、実施例1と全く同一にして、図1示の固体高分子型燃料電池を形成した。

【0054】

【化11】





10

【0055】次に、実施例1と全く同一にして緩衝層6の110℃における動的粘弾性係数、固体高分子型燃料電池の発電電位、Q値を測定した。本実施例の緩衝層6の110℃における動的粘弾性係数は $1.5 \times 10^{10}$  Pa、発電電位は0.74 V、Q値は0.1であった。尚、本実施例の高分子電解質膜1は実施例1と同一であり、その110℃における動的粘弾性係数は $4 \times 10^{10}$  Paである。

【0056】発電電位の測定結果を表1に、動的粘弾性係数比とQ値との関係を図4に示す。

【0057】

【実施例3】本実施例では、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（旭硝子株式会社製フレミオン（商品名））を用いて緩衝層6を構成した以外は、実施例1と全く同一にして、図1示の固体高分子型燃料電池を形成した。

【0058】次に、実施例1と全く同一にして緩衝層6の110℃における動的粘弾性係数、固体高分子型燃料電池の発電電位、Q値を測定した。本実施例の緩衝層6の110℃における動的粘弾性係数は $7.0 \times 10^7$  Pa、発電電位は0.70 V、Q値は0.11であった。尚、本実施例の高分子電解質膜1は実施例1と同一であり、その110℃における動的粘弾性係数は $4 \times 10^{10}$  Paである。

【0059】発電電位の測定結果を表1に、動的粘弾性係数比とQ値との関係を図4に示す。

【0060】

【実施例4】本実施例では、前記式(5)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体を用いてイオン交換容量 $1.9 \text{ meq/g}$ の高分子電解質膜1を構成した以外は、実施例1と全く同一にして、図1示の固体高分子型燃料電池を形成した。

【0061】次に、実施例1と全く同一にして固体高分子型燃料電池の発電電位、Q値を測定した。本実施例の固体高分子型燃料電池の発電電位は0.76 V、Q値は0.1であった。尚、本実施例の高分子電解質膜1は実施例2の緩衝層6と同一であり、その110℃における動的粘弾性係数は $1.5 \times 10^{10}$  Paである。また、本実施例の緩衝層6は実施例1と同一であり、その110℃における動的粘弾性係数は $1.5 \times 10^9$  Paであ

50

る。

【0062】発電電位の測定結果を表1に、動的粘弾性係数比とQ値との関係を図4に示す。

【0063】

【比較例1】本比較例では、緩衝層6を全く設けなかった以外は、実施例1と全く同一にして、図1示の固体高分子型燃料電池を形成した。

【0064】次に、実施例1と全く同一にして固体高分子型燃料電池の発電電位、Q値を測定した。本実施例の固体高分子型燃料電池の発電電位は0.62 V、Q値は0.06であった。尚、本実施例の高分子電解質膜1は実施例1と同一であり、その110℃における動的粘弾性係数は $4 \times 10^{10}$  Paである。

【0065】発電電位の測定結果を表1に示す。尚、本比較例では緩衝層6が設けられていないので動的粘弾性係数比は算出できない。

【0066】

【比較例2】本比較例では、前記式(3)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体を用いてイオン交換容量 $1.5 \text{ meq/g}$ の緩衝層6を構成した以外は、実施例1と全く同一にして、図1示の固体高分子型燃料電池を形成した。

【0067】次に、実施例1と全く同一にして緩衝層6の110℃における動的粘弾性係数、固体高分子型燃料電池の発電電位、Q値を測定した。本比較例の緩衝層6の110℃における動的粘弾性係数は $6.5 \times 10^{10}$  Pa、発電電位は0.58 V、Q値は0.02であった。尚、本実施例の高分子電解質膜1は実施例1と同一であり、その110℃における動的粘弾性係数は $4 \times 10^{10}$  Paであって、緩衝層6の110℃における動的粘弾性係数の方が大きくなっている。

【0068】発電電位の測定結果を表1に、動的粘弾性係数比とQ値との関係を図4に示す。

【0069】

【表1】

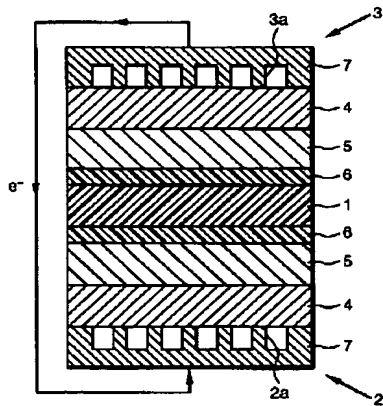
	発電電位 (V)
実施例 1	0.70
2	0.74
3	0.70
4	0.76
比較例 1	0.62
2	0.58

【0070】図4から、緩衝層6の110℃における動的粘弾性係数が、高分子電解質膜1の110℃における動的粘弾性係数より小さく、触媒層5のイオン導伝性高分子バインダーの110℃における動的粘弾性係数より大きい実施例1～4の固体高分子型燃料電池によれば、緩衝層6の110℃における動的粘弾性係数が、高分子電解質膜1の110℃における動的粘弾性係数より大きい比較例2の固体高分子型燃料電池よりもQ値が大きく、高分子電解質膜1と、酸素極2、燃料極3との密着性が優れていることが明らかである。

【0071】また、表1から、前記のように高分子電解質膜1と、酸素極2、燃料極3との密着性が優れている

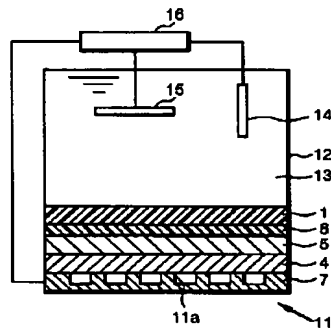
【図1】

FIG. 1



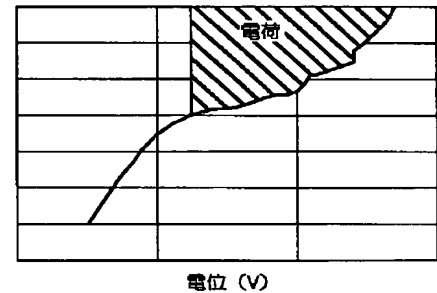
【図2】

FIG. 2



【図3】

FIG. 3



実施例1～4の固体高分子型燃料電池によれば、緩衝層6を設けない比較例1、緩衝層6の110℃における動的粘弾性係数が、高分子電解質膜1の110℃における動的粘弾性係数より大きい比較例2の固体高分子型燃料電池よりも大きな発電電位が得られることが明らかである。

【0072】尚、本実施形態では、酸素極2と燃料極3との両方に緩衝層6を設けるようにしているが、どちらか一方だけに緩衝層6を設けるようにしてもよい。

#### 10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る固体高分子型燃料電池の構成を示す説明的断面図。

【図2】図1示の固体高分子型燃料電池のQ値を測定する装置の説明図。

【図3】図2の装置によるQ値の測定例を示すグラフ。

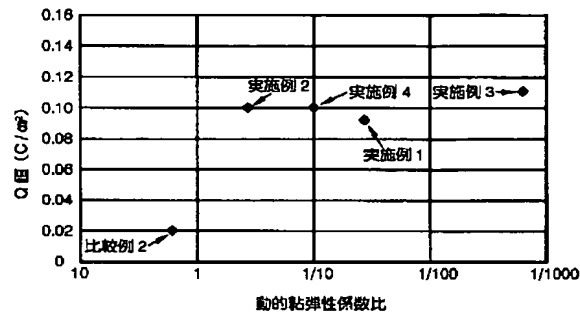
【図4】高分子電解質膜の110℃における動的粘弾性係数と、緩衝層の110℃における動的粘弾性係数との比とQ値との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

- 20 1…高分子電解質膜、 2, 3…電極、 5…触媒層、 6…緩衝層。

【図 4】

FIG. 4



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 M 8/10  
// C 0 8 L 65:00

識別記号

F I  
H 0 1 M 8/10  
C 0 8 L 65:00

テーマコード (参考)

(72) 発明者 齋藤 信広  
埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会  
社本田技術研究所内  
(72) 発明者 相馬 浩  
埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会  
社本田技術研究所内  
(72) 発明者 七海 昌昭  
埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会  
社本田技術研究所内

F ターム (参考) 4F071 AA69 AF06Y AF37 AH15  
FA01 FA05 FB05 FC01 FC05  
4J032 CA01 CA03 CA04 CB04 CB05  
CC01 CG01  
5H018 AA06 AS01 BB01 BB03 BB06  
BB08 BB12 DD08 EE03 EE08  
EE17 EE19 HH05 HH08 HH09  
5H026 AA06 CX05 CX07 EE18 HH05  
HH08 HH09